

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/DE 3/01741

29 NOV 2004



REC'D	28 JUL 2003
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 24 110.4

Anmeldetag: 29. Mai 2002

Anmelder/Inhaber: Erlus Baustoffwerke AG, Neufahrn, Niederbay/DE

Bezeichnung: Keramischer Formkörper mit photokatalytischer Beschichtung und Verfahren zur Herstellung desselben

IPC: C 04 B 41/87

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jergofsky

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161
06/00
EDV-L

**P/43519/AW-mp**

Erlus Baustoffwerke AG
Hauptstraße 106, 84088 Neufahrn

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen keramischen Formkörper aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, wobei der Formkörper eine poröse oxidkeramische Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung photokatalytisch aktiv ist und eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von etwa $25 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von etwa $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $150 \text{ m}^2/\text{g}$, aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines solchen keramischen Formkörpers.

P/43519/AW-mp

Erlus Baustoffwerke AG
Hauptstraße 106, 84088 Neufahrn

**Keramischer Formkörper mit photokatalytischer Beschichtung und
Verfahren zur Herstellung desselben**

Die Erfindung betrifft einen keramischen Formkörper aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Aus der EP 0 590 477 B1 ist ein Baumaterial bekannt, dass beispielsweise ein Außenwandmaterial oder Dachmaterial sein kann, wobei auf der Oberfläche des Baumaterials ein dünner Metallocidfilm mit photokatalytischer Wirkung aufgebracht ist. Der Metallocidfilm wird bevorzugt mittels Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. Bevorzugt wird unter Verwendung von Titandioxidsol ein Titandioxid-Dünnschichtbaumaterial hergestellt. Der aus der EP 0 590 477 B1 bekannte dünne Metallocidfilm weist desodorierende Antischimmel-eigenschaften auf.

Der aus der EP 0 590 477 B1 bekannte Metallocidfilm weist aufgrund seiner filmartigen Struktur eine kleine Oberfläche und mithin eine niedrige katalytische Aktivität auf.

Aus der DE 199 11 738 A1 ist ein mit Fe^{3+} -Ionen dotierter Titandioxid-Photokatalysator bekannt, der einen zu den Fe^{3+} -Ionen äquimolaren oder annähernd äquimolaren Gehalt an fünfwertigen Ionen aufweist. Der aus der DE 199 11 738 A1 bekannte, mit Fe^{3+} -Ionen dotierte Titandioxid-Photokatalysator wird über Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

Aus der EP 0 909 747 A1 ist ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft von Oberflächen, insbesondere der Oberfläche von Dachziegeln, bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser bekannt. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm in verteilter Form auf. Zur Erzeugung dieser Erhebungen wird eine Oberfläche mit einer Dispersion von Pulverpartikeln aus inertem Material in einer Siloxan-Lösung benetzt und das Siloxan anschließend ausgehärtet. Das aus der EP 0 909 747 A1 bekannte Verfahren erlaubt die Herstellung eines keramischen Körpers, der eine Oberfläche aufweist, an der Schmutzpartikel schlecht haften können. Der aus der EP 0 909 747 A1 bekannte keramische Körper verfügt über keinerlei katalytische Aktivität.

Aus der WO 01/79141 A1 ist ein weiteres Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft einer Oberfläche sowie ein mit diesem Verfahren hergestellter Gegenstand bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird auf eine Oberfläche mittels eines Sol-Gel-Verfahrens eine metallorganische Verbindung des Titanoxids aufgetragen, die Oberfläche getrocknet und anschließend bei höherer Temperatur getempert. Die Oberfläche der Titanoxidschicht kann nachfolgend hydrophobiert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen keramischen Formkörper, insbesondere Dachbaustoffe, bereitzustellen, der eine verbesserte Selbstreinigungskraft und

eine und verbesserte Stabilität, wie beispielsweise verbesserte Abriebbeständigkeit, aufweist.

Eine weitere Aufgabe ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen verbesserten keramischen Formkörpers anzugeben.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird durch einen keramischen Formkörper aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, wobei der Formkörper eine poröse oxidkeramische Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung photokatalytisch aktiv ist und eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von etwa $25 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von etwa $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $150 \text{ m}^2/\text{g}$, aufweist, gelöst.

Bevorzugte Weiterbildungen des keramischen Formkörpers sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 18 angegeben.

Die Aufgabe wird weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, wobei der Formkörper eine photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit einer spezifischen Oberfläche in einem Bereich von etwa $25 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise etwa $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $150 \text{ m}^2/\text{g}$, aufweist, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(a) Mischen von photokatalytisch aktivem, oxidkeramischem Pulver, Stellmittel und/oder Haftmittel sowie einer Flüssigphase unter Bereitstellung einer Suspension,

- (b) Aufbringen der in Schritt (a) hergestellten Suspension auf das oxidkeramische Basismaterial unter Ausbildung einer Schicht,
- (c) Härt(en) der in Schritt (b) bereitgestellten Schicht unter Ausbildung einer photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung.

Bevorzugte Weiterbildung dieses Verfahrens sind in den abhängigen Patentansprüche 20 bis 43 angegeben.

Der gemäß den erfindungsgemäß Verfahren hergestellte keramische Formkörper weist eine sehr geeignete Porosität und Stabilität auf.

Im Unterschied zu den im Stand der Technik bevorzugt verwendeten Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen wird erfindungsgemäß eine Suspension von photokatalytisch aktivem, oxidkeramischem Pulver mit weiteren Komponenten auf einem oxidkeramischen Basismaterial aufgetragen. Es kommt mithin nicht zur Ausbildung eines Films, sondern zur Ausbildung einer porösen Struktur mit großer spezifischer Oberfläche.

Die ausgebildete Struktur ist eine hochporöse Struktur, d.h. die spezifische Oberfläche der katalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung liegt in einem Bereich von 25 m²/g bis 200 m²/g, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 40 m²/g bis etwa 150 m²/g. Weiter bevorzugt liegt die spezifische Oberfläche in einem Bereich von 40 m²/g bis etwa 100 m²/g.

Mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 50 m²/g wird eine sehr zufriedenstellende katalytische Aktivität der aufgebrachten oxidkeramischen Beschichtung erhalten. Dabei liegt die mittlere Schichtdicke der oxidkeramischen Beschichtung vorzugsweise in einem Bereich von etwa 50 nm bis etwa 50 µm,

weiter bevorzugt von etwa 100 nm bis etwa 10 µm. Mit einer Schichtdicke von etwa 1 µm wird eine sehr zufriedenstellende katalytische Aktivität erhalten.

Mit der erfindungsgemäßen photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung werden auf dem keramischen Formkörper sich ablagernde(r) bzw. einlagernde(r) Schimmel, Pilzhypen, Pflanzenwuchs, beispielsweise Moos, Algen etc., bakterielle Verunreinigungen, etc. photochemisch abgebaut und entfernt. Die photokatalytische Aktivität der porösen oxidkeramischen Beschichtung ist äußerst vorteilhaft bei Umgebungstemperatur ausreichend, um die genannten Stoffe bzw. Verunreinigungen zu oxidieren und somit abzubauen. Die oxidierten Substanzen weisen ein vermindertes Haftungsvermögen auf und werden bei Beregnung bzw. Berieselung mit Wasser leicht von der Oberfläche des erfindungsgemäßen Formkörpers abgespült.

Es wird vermutet, dass die photokatalytisch aktive Beschichtung zum einen unmittelbar auf die organischen Verschmutzungsstoffe bzw. Verunreinigungen oxidativ einwirken kann. Zum anderen wird angenommen, dass die oxidative Wirkung der photokatalytisch aktiven Beschichtung mittelbar durch die Erzeugung von Sauerstoff-Radikalen erfolgt, die nachfolgend die Verschmutzungsstoffe bzw. Verunreinigungen oxidieren und mithin abbauen.

Die Selbstreinigungswirkung des erfindungsgemäßen keramischen Formkörpers kann weiter gesteigert werden, wenn unter der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen bzw. Vertiefungen angeordnet ist und/oder wenn die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung selbst eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen und Vertiefungen aufweist.

Es hat sich gezeigt, dass keramische Oberflächenstrukturen mit Erhebungen, vorzugsweise mit einer vorgegebenen Verteilungsdichte, über eine überraschende Selbstreinigungseigenschaft verfügen. Die Erhebungen können weiterhin hydrophobiert sein, so dass die Anhaftung von hydrophilen Verschmutzungsstoffen bzw. Verunreinigungen weiter stark verringert wird.

Die Erhebungen können durch Aufbringung von partikulärem Material auf dem keramischen Basismaterial gebildet werden. Als partikuläres Material wird hierbei vorzugsweise temperaturbeständiges, gemahlenes Material verwendet, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus gemahlenem Gestein, Schamotte, Ton, Minerale, Keramikpulver wie SiC, Glas, Glasschamotte und Mischungen davon bestehen. Selbstverständlich kann als partikuläres Material auch TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 und/oder Ca_2O_3 verwendet werden. Dabei haben sich Partikel mit einer Größe in einem Bereich von bis zu 1500 nm, vorzugsweise von etwa 50 nm bis etwa 700 nm, als sehr geeignet erwiesen. Weiterhin ist ein Partikelgrößenbereich von etwa 50 nm bis etwa 200 nm sehr bevorzugt.

Bevorzugt ist, dass die Erhebungen bzw. Vertiefungen Höhen bzw. Tiefen in einem Bereich von bis zu 1500 nm, vorzugsweise von etwa 50 nm bis etwa 700 nm, weiter bevorzugt von etwa 50 nm bis etwa 200 nm, aufweisen. Somit können die Erhebungen auch unter Aggregation oder Agglomeration von kleineren Partikeln gebildet werden.

Das partikuläre Material kann hierbei unter Verwendung von Haftmitteln an dem keramischen Basismaterial fixiert werden. Beispielsweise können als Haftmittel Polysiloxane verwendet werden, die das partikuläre Material zum einen an der Oberfläche des oxidkeramischen Basismaterials fixieren und zum anderen die hergestellte Beschichtung mit einer superhydrophoben Oberfläche versehen. Das

Haftmittel, beispielsweise das Polysiloxan, wird im Schritt (a) des erfundungsgemäßen Verfahren bei der Herstellung der Suspension zugesetzt.

Sofern die Hydrophobierung der Oberfläche der Beschichtung erhalten werden soll, darf in diesem Fall das Härteln in Schritt (c) nicht bei einer Temperatur von mehr als 300°C erfolgen. Wird die Temperatur über 300°C erhöht, kann es zu einer thermischen Zersetzung des Polysiloxans und zum Abbau der superhydrophoben Oberfläche auf der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung kommen.

Selbstverständlich können auch andere Haftmittel, vorzugsweise organischer Natur, wie beispielsweise Carboxymethylcellulosen verwendet werden.

Bei einem Brennen des keramischen Formkörpers, das üblicherweise in einem Bereich von mehr als 300°C bis etwa 1100°C durchgeführt wird, wird das zur Erzeugung von Erhebungen verwendete partikuläre Material mit einer Temperatur beaufschlagt, die zu einem oberflächlichen Erweichen der Partikeloberflächen führt, so dass sich eine sinterähnliche Verbindung zwischen dem partikulären Material und dem oxidkeramischen Basismaterial ausbildet. Hierbei können beispielsweise auch die Sintertemperatur absenkende Flüssmittel zugesetzt werden.

Dem Fachmann sind aus den EP 0 909 747, EP 00 115 701 und EP 1 095 923 verschiedeneartige Möglichkeiten zur Befestigung von partikulärem Material auf einer keramischen Oberfläche bekannt. Die Inhalte der EP 0 909 747, EP 00 115 701 und EP 1 095 923 werden hiermit unter Bezugnahme aufgenommen.

Vorzugsweise werden zur Bildung der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien verwendet, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Ce_2O_3 und Mischungen davon besteht.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die vorgenannten photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Materialien auch in dem oxidkeramischen Basiskörper enthalten sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das photokatalytisch aktive, oxidkeramische Material in der Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial TiO_2 oder Al_2O_3 , wahlweise in Kombination mit weiteren oxidkeramischen Materialien. Als sehr geeignet haben sich beispielsweise Mischungen aus Titandioxid und Siliziumdioxid, Titandioxid und Aluminiumdioxid, Aluminiumdioxid und Siliziumdioxid als auch aus Titandioxid, Aluminiumdioxid und Siliziumdioxid erwiesen.

Als Titandioxid wird hierbei vorzugsweise Titandioxid mit Anatas-Struktur verwendet. Als Aluminiumoxid wird bevorzugt Aluminiumoxid C verwendet, das kristallographisch der δ -Gruppe zuzuordnen ist und über eine starke oxidations-katalytische Wirkung verfügt.

Geeignetes Aluminiumoxid C ist bei der Degussa AG, Deutschland, erhältlich. Beispielsweise hat sich AEROSIL COK 84, eine Mischung von 84 % AEROSIL 200 und 16 % Aluminiumoxid C, als sehr verwendbar bei der vorliegenden Erfindung erwiesen.

Bei Verwendung von TiO_2 in der oxidkeramischen Beschichtung ist bevorzugt, dass das TiO_2 wenigstens teilweise in der Anatas-Struktur, vorzugsweise zu wenigstens 40 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt zu wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TiO_2 , vorliegt.

Als sehr geeignet hat sich TiO_2 erwiesen, das in einer Mischung aus etwa 70 - 85 Gew.-% Anatas bzw. etwa 30 - 15 Gew.-% Rutil vorliegt.

Vorzugsweise wird das bei der vorliegenden Erfindung verwendete TiO_2 durch Flammenhydrolyse von TiCl_4 als hochdisperses TiO_2 erhalten, welches vorzugsweise eine Partikelgröße von etwa 15 nm bis 30 nm, vorzugsweise 21 nm aufweist.

Beispielsweise kann hierfür das unter der Bezeichnung Titandioxid P 25 von der Degussa AG, Deutschland erhältliche Titandioxid verwendet werden, das aus einem Anteil von 70 % Anatasform und 30 % Rutil besteht. Äußerst vorteilhaft absorbiert Titandioxid in der Anatasform UV-Licht mit Wellenlängen von kleiner als 385 nm. Rutil absorbiert UV-Licht mit einer Wellenlänge von kleiner als 415 nm.

Gemäß ein bevorzugten Weiterbildung weist der erfindungsgemäße keramische Formkörper eine superhydrophobe Oberfläche auf.

Es hat sich gezeigt, daß die Selbstreinigungseigenschaft der Oberfläche deutlich verbessert werden kann, wenn die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit einer superhydrophoben Oberfläche versehen wird. Die oxidierten organischen Verschmutzungsstoffe werden noch leichter durch Beregnung oder Berieselung mit Wasser von der Oberfläche heruntergespült.

Unter einer superhydrophoben Oberfläche wird im Sinne der Erfindung eine Oberfläche mit einem Randwinkel von wenigstens 140° für Wasser verstanden. Der Randwinkel kann an einem auf eine Oberfläche gegebenen Wassertropfen mit einem Volumen von 15 µl auf herkömmliche Art und Weise bestimmt werden.

Vorzugsweise beträgt der Randwinkel wenigstens 150°, weiter bevorzugt 160°, noch weiter bevorzugt wenigstens 170°.

Die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung kann unter Verwendung von Ormoceren, Polysiloxan, Alkylsilan und/oder Fluorsilan hydrophobiert werden.

Vorzugsweise wird eine Mischung aus SiO₂ und Fluorsilan aufgebracht, wodurch eine superhydrophobe Oberfläche bereitgestellt wird. Diese Hydrophobierung bzw. Bereitstellung einer superhydrophoben Oberfläche ist äußerst vorteilhaft für die Selbsteinigungseigenschaft des erfindungsgemäßen Formkörpers.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die superhydrophobe Oberfläche Erhebungen auf. Diese Erhebungen können bei Aufbringung des Hydrophobierungsmittels erzeugt werden, indem dem Hydrophobierungsmittel partikuläres Material zugemischt wird und diese Mischung nachfolgend auf die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung aufgebracht wird.

Wenn die Oberfläche mit den vorstehend angegebenen Hydrophobierungsmitteln hydrophobiert ist, darf die Temperatur nicht über 300°C erhöht werden, da es dann zu der bereits oben erwähnten thermischen Zersetzung der Hydrophobierungsmittel kommen kann.

Im Sinne der Erfindung erfolgt daher ein Härteln durch Brennen nur dann, wenn noch keine superhydrophobe Oberfläche auf der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung aufgebracht wurde. Wurde Polysiloxan als Haftmittel verwendet und nachfolgend der Formkörper durch Brennen gehärtet, muß regelmäßig die Oberfläche noch einmal hydrophobiert werden, wenn eine superhydrophobe Oberfläche auf der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung bereitgestellt werden soll.

Vorzugsweise liegt der keramische Formkörper als Dachziegel, Ziegel, Klinker oder Fassadenwand vor.

Bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen keramischen Formkörpers liegt das in Schritt (a) verwendete photokatalytisch aktive, oxidkeramische Pulver vorzugsweise in einer nanodispersen Form vor. Hierbei hat sich Partikelgrößenbereich des oxidkeramischen Pulvers in einem Bereich von 5 nm bis etwa 100 nm, weiter bevorzugt von etwa 10 nm bis etwa 50 nm, als sehr geeignet erwiesen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Formkörpers wird aus oxidkeramischem Pulver, Stellmittel und/oder Haftmittel sowie einer Flüssigphase unter Mischen eine bevorzugt homogene Suspension bereitgestellt. Diese Suspension kann in einer gewünschten Schichtdicke auf das oxidkeramische Basismaterial aufgebracht werden.

Die Suspension kann beispielsweise durch Gleßen, Streichen, Sprühen, Schleudern, etc. auf das keramische Basismaterial aufgebracht werden. Selbstverständlich kann das oxidkeramische Basismaterial auch in die Suspension eingetaucht werden.

Vorzugsweise wird die Suspension in einer solchen Schichtdicke aufgebracht, dass nach dem Trocknen und/oder Brennen ein keramischer Formkörper mit einer photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung in einer Dicke von etwa 50 nm bis etwa 50 µm, vorzugsweise etwa 100 nm bis etwa 10 µm, erhalten wird. Die Schichtdicke der ungetrockneten Suspension liegt üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 µm bis etwa 100 µm.

Bei dem oxidkeramischen Basismaterial kann es sich um einen Grünkörper (ungebranntes Keramikmaterial) oder um vorgebranntes oder gebranntes Keramikmaterial handeln.

Als Stellmittel werden vorzugsweise organische Viskositätsregler, beispielsweise Carboxymethylcellulose, verwendet. Diese Viskositätsregler verleihen der Suspension eine geeignete Viskosität, damit diese zuverlässig auf dem keramischen Basismaterial in der gewünschten Schichtdicke aufgebracht werden kann. Äußerst vorteilhaft verbrennt das organische Stellmittel, vorzugsweise die Carboxymethylcellulose, wenn das Härteln der Schicht durch Brennen in einem Temperaturbereich von mehr als 300°C bis etwa 1100°C erfolgt. Durch das Verbrennen des organischen Stellmittels wird die Ausbildung einer porösen Struktur in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung begünstigt. Dabei verbrennt das organische Stellmittel vorzugsweise vollständig und vorzugsweise rückstandsfrei unter Ausbildung einer porösen Struktur.

Das Brennen der in Schritt (b) bereitgestellten Schicht kann zum einen durch Brennen des Formkörpers in einem Brennofen oder in einer Brennkammer bei einer Temperatur von mehr als 300°C bis etwa 1100°C erfolgen. Weiterhin erfolgt

das Brennen vorzugsweise in einem Temperaturenbereich von etwa 700°C bis etwa 1100°C.

Das Trocknen erfolgt bei einer wesentlich tieferen Temperatur als das Brennen. Das Trocknen erfolgt üblicherweise in einem Temperaturbereich von 50°C bis 300°C, vorzugsweise von 80°C bis 100°C. In diesem Temperaturbereich wird eine aufgebrachte superhydrophobe Beschichtung nicht zerstört bzw. abgebaut.

Bei Verwendung von Haftmittel wird der Suspension vorzugsweise Polysiloxan zugesetzt, das die Haftung des oxidkeramischen Pulvers an dem oxidkeramischen Basismaterial unterstützt. Polysiloxan führt neben seiner Haftwirkung auch zu einer Hydrophobierung der Struktur. Darüber hinaus bewirkt das Zusetzen von Haftmittel, wie beispielsweise Polysiloxan, auch eine Erhöhung der Viskosität der in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Suspension. Somit muss bei einem Zusetzen von Haftmittel zu der Suspension in Schritt (a) nicht notwendigerweise ein Stellmittel zugegeben werden. Die unter Verwendung von Haftmittel eingestellte Viskosität kann ausreichen, so dass in Schritt (b) die Suspension auf dem keramischen Basismaterial unter Ausbildung einer Schicht aufgebracht werden kann.

Als Flüssigphase wird vorzugsweise Wasser verwendet.

Bei einer weiteren erfindungsgemäßen Ausgestaltung des Verfahrens kann der in Schritt (a) hergestellten Suspension auch partikuläres Material zugesetzt werden. Bei dieser Verfahrensvariante werden in einem Schritt die für den Selbstreinigungseffekt der Oberfläche vorteilhaften Erhebungen als auch die katalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung ausgebildet.

Bei einem gemäß dieser Verfahrensvariante hergestellten keramischen Formkörper liegt dann kein getrennter Schichtaufbau aus Schicht mit Erhebungen und darüber angeordneter katalytisch aktiver, poröser oxidkeramischer Beschichtung vor. Vielmehr liegen die unter Verwendung von partikulärem Material hergestellten Erhebungen und die photokatalytisch aktiven oxidkeramischen Komponenten im wesentlichen nebeneinander bzw. miteinander innig vermischt vor.

Wahlweise kann dieser Suspension dann auch noch ein Hydrophobierungsmittel zugegeben werden, so dass die Superhydrophobierung der oxidkeramischen Oberfläche in dem gleichen Verfahrensschritt erfolgt. Bei dieser Verfahrensvariante darf das Härteln dann nur durch Trocknen erfolgen, damit keine thermische Zersetzung der superhydrophoben Oberfläche eintritt.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst auf dem oxidkeramischen Basismaterial das oben genannte partikuläre Material zur Erzeugung von Erhebungen aufzubringen und mittels Haftmittel und/oder Sinterung an der Oberfläche des keramischen Basismaterials zu fixieren, diese so bereit gestellte, Erhebungen aufweisende Oberfläche unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung zu versehen und gegebenenfalls nachfolgend eine superhydrophobe Oberfläche auf der photokatalytisch aktiven Beschichtung zu erzeugen.

Als Hydrophobierungsmittel werden vorzugsweise anorganisch-organische Hybridmoleküle wie beispielsweise Siloxane, insbesondere Polysiloxane, verwendet. Weiterhin haben sich als Hydrophobierungsmittel, Ormocere, Alkylsilane und/oder Fluorsilane als geeignet erwiesen.

Die Hydrophobierungsmittel können durch ein geeignetes Verfahren, beispielsweise Sprühen, Gießen, Schleudern, Bestreuen etc. aufgebracht werden. Beispielsweise kann unter Verwendung einer, bevorzugt wässrigen, Flüssigphase zunächst eine Hydrophobierungslösung oder -suspension hergestellt werden. Dieser Hydrophobierungslösung oder -suspension können wahlweise noch partikuläre Materialien zugesetzt werden, wenn in der superhydrophoben Oberfläche Erhebungen erzeugt werden sollen. Diese Hydrophobierungslösung oder -suspension kann dann auf die oben beschriebene herkömmliche Art und Weise aufgebracht werden.

Unter einer superhydrophoben Oberfläche wird im Sinne der Erfindung eine superhydrophobe Schicht verstanden, wobei der Randwinkel für Wasser wenigstens 140° , vorzugsweise 160° , weiter bevorzugt 170° , beträgt.

Weiterhin kann nach Aufbringung der in Schritt (a) hergestellten Suspension auf das oxidkeramische Basismaterial vor dem Brennen auch ein Vortrocknungsschritt durchgeführt werden. Bei diesem Vortrocknungsschritt kann die Flüssigphase, vorzugsweise Wasser, durch Verflüchtigung entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Erwärmung, beispielsweise in einem Umluftofen oder Strahlungsofen erfolgen. Selbstverständlich können auch andere Trocknungsverfahren, beispielsweise Mikrowellentechnik, verwendet werden.

Der Vortrocknungsschritt hat sich als vorteilhaft erwiesen, um eine Rißbildung bzw. ein Reißen der aus der Suspension entstehenden Beschichtung beim Brennen zu vermeiden.

Nach dem Brennen kann dann eine superhydrophobe Oberfläche auf die vorstehend beschriebene Art und Weise aufgebracht werden.

Nach dem Brennschritt und der gegebenenfalls durchgeführten Hydrophobierung kann bei einer bevorzugten Ausführungsform eine Nachbehandlung der hergestellten photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung durchgeführt werden. Die Nachbehandlung erfolgt durch Einstrahlung von Laserlicht, NIR- oder UV-Licht. Durch diese Nachbehandlung kann die Haftung zwischen der photokatalytisch aktiven Beschichtung und dem oxidkeramischen Basismaterial verbessert werden.

Es hat sich gezeigt, dass der erfindungsgemäße keramische Formkörper neben einer verbesserten Selbstreinigungseigenschaft eine verbesserte mechanische Stabilität besitzt. Äußerst vorteilhaft haftet die katalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit gegebenenfalls superhydrophober Oberfläche sehr fest und zuverlässig an dem keramischen Basismaterial. Somit wird diese Beschichtung, wenn sie beispielsweise auf Dachziegeln aufgebracht ist, nicht bei einem Begehen des Daches abgerieben oder zerstört.

P/43519/AW-mp

Erlus Baustoffwerke AG
Hauptstraße 106, 84088 Neufahrn

Patentansprüche

1. Keramischer Formkörper aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbsterneigender Oberfläche, dadurch gekennzeichnet,
dass der Formkörper eine poröse oxidkeramische Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung photokatalytisch aktiv ist und eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von etwa $25 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von etwa $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $150 \text{ m}^2/\text{g}$, aufweist.
2. Keramischer Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von etwa $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
3. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass die mittlere Schichtdicke der Beschichtung in einem Bereich von etwa 50 nm bis etwa 50 µm, vorzugsweise von etwa 100 nm bis etwa 10 µm, liegt.

4. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen oxidkeramischem Basismaterial und photokatalytisch aktiver, poröser oxidkeramischer Beschichtung wenigstens eine Schicht mit Erhebungen angeordnet ist, das oxidkeramische Basismaterial Erhebungen aufweist und/oder die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung als Schicht mit Erhebungen ausgebildet ist.

5. Keramischer Formkörper nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen durch an dem oxidkeramischen Basismaterial fixiertes partikuläres Material gebildet sind.

6. Keramischer Formkörper nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass das partikuläre Material temperaturbeständiges gemahlenes Material ist, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus gemahlenem Gestein, Schamotte, Ton, Minerale, Keramikpulver wie SiC, Glas, Glasschamotte und Mischungen davon besteht.

7. Keramischer Formkörper nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Größe der Partikel und/oder der Erhebungen in einem Bereich von bis zu 1500 nm, vorzugsweise von etwa 50 nm bis etwa 700 nm, weiter vorzugsweise von etwa 50 nm bis etwa 200 nm, liegt bzw. liegen.

8. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Ce_2O_3 und Mischungen davon besteht.
9. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass das oxidkeramische Basismaterial des Formkörpers photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien enthält, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Ce_2O_3 und Mischungen davon besteht.
10. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet,
dass das photokatalytisch aktive, oxidkeramische Material eine durchschnittliche Partikelgröße im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 100 nm, vorzugsweise von etwa 10 nm bis etwa 50 nm, aufweist.
11. Keramischer Formkörper nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
dass das in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene

TiO_2 wenigstens teilweise, vorzugsweise zu wenigstens 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TiO_2 , in der Anatas-Struktur vorliegt.

12. Keramischer Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene TiO_2 zu wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TiO_2 , in der Anatas-Struktur vorliegt.
13. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das TiO_2 in einer Mischung aus etwa 70 Gew.-% Anatas und etwa 30 Gew.-% Rutil vorliegt.
14. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine superhydrophobe Oberfläche aufweist.
15. Keramischer Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die superhydrophobe Oberfläche der Beschichtung unter Verwendung von Ormoceren, Polysiloxan, Alkylsilan und/oder Fluorsilan, vorzugsweise in Kombination mit SiO_2 , bereitgestellt ist.
16. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet,

dass die superhydrophobe Oberfläche der Beschichtung Erhebungen aufweist.

17. Keramischer Formkörper nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen der superhydrophoben Oberfläche unter Verwendung von partikulärem Material erzeugt sind.
18. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Formkörper ein Dachziegel, Ziegel, Klinker oder eine Fassadenwand ist.
19. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, wobei der Formkörper eine photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit einer spezifischen Oberfläche in einem Bereich von etwa 25 m²/g bis etwa 200 m²/g, vorzugsweise etwa 40 m²/g bis etwa 150 m²/g, aufweist, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
 - (a) Mischen von photokatalytisch aktivem, oxidkeramischem Pulver, Stellmittel und/oder Haftmittel sowie einer Flüssigphase unter Bereitstellung einer Suspension,
 - (b) Aufbringen der in Schritt (a) hergestellten Suspension auf das oxidkeramische Basismaterial unter Ausbildung einer Schicht,
 - (c) Härt(en) der in Schritt (b) bereitgestellten Schicht unter Ausbildung einer photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung.

20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf das oxidkeramische Basismaterial in einem vorgelagerten Schritt
wenigstens eine Schicht mit Erhebungen aufgebracht wird und dass die in
Schritt (a) hergestellte Suspension auf das mit einer Schicht mit
Erhebungen versehene oxidkeramische Basismaterial aufgebracht und
nachfolgend im Schritt (c) gehärtet wird.
21. Verfahren nach einem der Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Schritt (a) zusätzlich partikuläres Material zugemischt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen durch Fixieren von partikulärem Material auf dem
oxidkeramischen Basismaterial gebildet werden.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass das partikuläre Material temperaturbeständiges gemahlenes Material
ist, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus
gemahlenem Gestein, Schamotte, Ton, Minerale, Keramikpulver wie SiC,
Glas, Glasschamotte und Mischungen davon besteht.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,

dass die mittlere Partikelgröße des partikulären Materials in einem Bereich bis zu etwa 1500 nm, vorzugsweise von etwa 50 nm bis 700 nm, weiter vorzugsweise etwa von etwa 50 nm bis etwa 200 nm, liegt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
dass in Schritt (a) verwendetes Stellmittel ein organischer Viskositätsregler ist.
26. Verfahren nach einem der Anspruch 25,
dadurch gekennzeichnet,
dass als organischer Viskositätsregler Carboxymethylcellulose verwendet wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
dass in Schritt (a) verwendetes Haftmittel Polysiloxan ist.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 27,
dadurch gekennzeichnet,
dass in Schritt (a) als Flüssigphase Wasser verwendet wird.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Haftung zwischen photokatalytisch aktiver Beschichtung und oxidkeramischem Basismaterial verbessert wird, indem die in Schritt (c) hergestellte photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit Laserlicht, NIR- oder UV-Licht bestrahlt wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 29,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das in Schritt (a) verwendete photokatalytisch aktive, oxidkeramische
Pulver Materialien umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die
 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Ce_2O_3 und Mischungen davon besteht.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 30,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in dem oxidkeramischen Basismaterial des Formkörpers
photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien enthalten sind, die aus
der Gruppe ausgewählt wurden, die aus TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Ce_2O_3 und
Mischungen davon besteht.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 30,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das in Schritt (a) verwendete photokatalytisch aktive, oxidkeramische
Pulver Partikel im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 100 nm, vorzugsweise
von etwa 10 nm bis etwa 50 nm, umfasst.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 32,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver und/oder
in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene TiO_2 wenigstens
teilweise, vorzugsweise zu wenigstens 40 Gew.-%, bezogen auf die
Gesamtmenge an TiO_2 , in der Anatas-Struktur vorliegt.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 33,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver und/oder
in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene TiO_2 zu wenigstens 70
Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TiO_2 , in der Anatas-Struktur
vorliegt

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 34,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver und/oder
in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene TiO_2 in einer Mischung
aus etwa 70 Gew.-% Anatas und etwa 30 Gew.-% Rutil vorliegt.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 35,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die in Schritt (b) bereitgestellte Schicht in Schritt (c) durch Trocknen
bei einer Temperatur von bis zu 300°C und/oder durch Brennen bei einer
Temperatur von mehr als 300°C bis etwa 1100°C gehärtet wird.
37. Verfahren nach Anspruch 36,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die in Schritt (b) bereitgestellte Schicht vor dem Brennen in Schritt (c)
durch Verflüchtigung der Flüssigphase wenigstens teilweise vorgetrocknet
wird.
38. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 37,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die in Schritt (c) gehärtete Beschichtung unter Bereitstellung einer
superhydrophoben Oberfläche hydrophobiert wird.



39. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 35,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Schritt (a) zusätzlich ein Hydrophobierungsmittel zugegeben wird
und die in Schritt (b) bereitgestellte Beschichtung im Schritt (c) durch
Trocknen bei einer Temperatur bis zu 300°C gehärtet wird.
40. Verfahren nach Anspruch 38 oder 39,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Hydrophobierung ein anorganisch-organisches Hybridmolekül,
vorzugsweise eine Polysiloxanlösung, verwendet wird.
41. Verfahren nach Anspruch 38 oder 39,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Hydrophobierung Ormocere, Alkylsilan und/oder Fluorsilan,
vorzugsweise in Mischung mit SiO₂, verwendet wird.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 38 bis 41,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Erzeugung einer superhydrophoben Oberfläche mit Erhebungen
bei der Hydrophobierung partikuläres Material zugesetzt wird.
43. Verfahren nach einem Ansprüche 19 bis 42,
dadurch gekennzeichnet,
dass der keramische Formkörper ein Dachziegel, Ziegel, Klinker oder eine
Fassadenwand ist.